

**<Publication No. 1962-6143>**

According to the present invention, a durable resin-coated decorative laminated body having a single layer decorative paper coated with a thermosetting diarlyl phthalate resin and laminated on a board core material is manufactured as follows. First impregnating (a) a diarlyl phthalate, in which 90 to 98 % thereof are thermoplastic diarlyl phthalate polymer and the rest of 2 to 10 % thereof are diarlyl phthalate monomer, (b) an organic peroxide of catalyst quantity, (c) a releasing agent of effective dosage, and (d) a solution made of volatile solvent, to a decorative paper sheet of about 4 to 9 mil in thickness. The decorative paper is secondly impregnated to a diarlyl phthalate of about 53 to 68 % in total weight as to the weight of the paper and the impregnated paper is dried until it has about 8 % or less volatile content remained upon its measurement as a volatile material after 10 minutes heating at 320 °F. The dried impregnated paper is laminated on the board surface at predetermined temperature for predetermined time under predetermined pressure sufficient to convert the diarlyl phthalate into a thermosetting resin, thereby a laminated body coated with a resin of about 1 to 4 mil in thickness is formed.

公告 昭 37.6.27 出願 昭 35.7.2 特願 昭 35-29954

優先権主張 1959.7.3 (アメリカ国)

発 明 者	ポール エドウィン ウィラード	アメリカ合衆国メリーランド州バルチモア 29 プ リンクウッド ロード 717
出 願 人	エフ エム シー コ ーポレーション	アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク市イ ースト フォーティー セカンド ストリート 161
代 表 者	フレデリック エー ギルバート	
代理人 弁理士	中 松 満 之 助	(全7頁)

# 装 飾 的 積 層 体

## 発明の詳細な説明

本発明は装飾的積層体の新規な製作方法及びこれにより生成される新規且改善された生成物に係るものである。詳言すれば本発明は剛性芯材料に積層された単一重ねのシート材料を有する装飾的積層体の製作方法に係り任意の希望される仕上の高度に耐久性の樹脂表面を特徴とする。

装飾的積層体は一般に個々の終局用途に必要な強度と加工性の諸性質を有する芯部に積層された装飾を施した紙の外部被覆を有する。過去に於ては、多くの樹脂及びプラスチック材料が装飾的積層体への結合剤として使用されていた。理想的積層用材料は装飾紙に浸通し、また基質に接着し、そしてまた装飾紙の上に保護フィルムをも形成し、これにより摩擦及び物理的、化学的攻撃に対し紙を守る材料である筈である。積層用樹脂はまた積層体に硬い魅力的な表面を提供すべきである。

従来は硬い、耐久的且魅力的表面を有する満足すべき装飾的積層体はメラミン—フォルムアルデヒドの如き或る熱硬化性樹脂の使用においてのみ得られていた。この場合満足すべき生成物を得る為には多数の薄層シート製作期間中の非常に高い圧力及び高い内部強度の芯材の使用を必要とする。装飾積層体の製造にメラミン—フォルムアルデヒド及び関連樹脂の使用は多数の他の操作困難を伴う。例えばメラミン樹脂の高モジュラス及び表面の硬化期間中に起る収縮に起因して、上張紙として知られる担体シートを使用せずにはメラミンを使用して高い光沢の表面を造ることは困難である。尚且、メラミン表面を有する装飾積層体の構造は複雑である。典型的構造体は、芯材自体の上に、一体的に合併された紙積層体を芯材に接着させることの出来る接着シート、その上に重ねられる通常5〜7板の一連のフェノール系含浸クラフト紙、この上に重ねられるメラミン—フォルムアルデヒド樹脂で飽和された装飾印刷されたシート、その上に重ねられるメラミン—フォルムアルデヒド樹脂で飽和された上層紙シートを含み、反り曲らないボードを生成する為に積層体の裏面に裏当シートを有するものである。

尚また、メラミン含浸紙の取扱いに於て、この紙は含浸される時には非常に脆いので皺寄り又は屈曲を回避することが必要である。シートは相当の塵を被り完成品中に疵を生じる。積層体は手で扱げねばならず、また各層は含浸された紙から剝離した樹脂の粒子を除去する為にブラシをか

けねばならない。この構造体は高価と成り、沢山の入手及び種々の材料の補給を必要とする。メラミン類はまた硬化の為に普通に500—1500psiの高いブラテン圧力を必要とする。

近年に於て、低いブラテン圧力にて硬化され得る或るジカルボン酸のアリルエステル類を含む他の熱硬化性材料が啓発された。しかしながら、今迄にはこれ等の樹脂から耐久性の魅力的積層体を造る有利な操作は啓発されず現在まで商業的生産物には有用な装飾積層体を生成する為に複雑且高価な構造を有するメラミン類を使用していた。

即ち、熱硬化性ポリジアルリルフタレートは優れた摩擦及び熱抵抗性を有し、また湿気紫外光線、溶剤又は苛酷な化学薬品により冒されないものとして長らく認められていたけれども、装飾積層体の分野に於けるこの樹脂の使用は、簡単な操作により耐久性の光沢ある表面を得ることが不可能であるため制限されていた。従来生成された積層体は極めて薄い樹脂表面を有した冴えない斑点及び凹痕の欠点を特徴としていた。その為の劣る外観に加うるに、この積層体は摩擦に対する保護が不充分であり、また水及び他の液体との接触に対する抵抗性は樹脂自体の抵抗性を下回るものである。

これ等の欠点を矯正したジアルリルフタレート樹脂の好適な外観被覆を有する積層体の簡単な生産を行う為に種々の方法が提案されたけれども、これ等の方法の何れもこのところに提案される方法で得られる如き特有の単簡性及び驚異的成功を提供しない。例えば普通の積層操作により造られた完成積層体に引続いて追加の樹脂形成用材料を希望される厚さにてその表面に塗布し、表面上の樹脂を硬化することによりジアルリルフタレート樹脂フィルムで被覆され得ることが提案されていた。ブラテンの表面を不完全に硬化された樹脂フィルムで被覆し、そしてこの樹脂と、紙に含浸する為に使用される樹脂との両方を接触している時間中に同時に硬化することもまた提案された。両方のこれ等の操作は普通の積層用サイクルに追加の作業を附加し、信頼し難い実用性及び実効のものである。

本発明の主要目的は表面上にむらの無い保護的樹脂フィルムを有する装飾的積層体を造る為の簡単で有利な効率良い方法を提供することである。

他の目的は凹痕及び冴えない斑点の欠点の無い種々の程度の光沢及び優れた魅力の装飾的積層体を得る為の方法を

提供することである。

他の目的は摩耗に対し、また湿気及び家庭用化学剤の作用に対し優れた抵抗性を有する装飾的積層体を得るの方法を提供することである。

他の目的は、比較的低圧力にて装飾的積層体を製作する方法を提供することである。

その他の目的は広範囲の密度と圧搾可能性の安価な芯材料の上の耐久性装飾的積層材を得る方法を提供することである。

他の目的はそれ等の仕上及び耐久性を維持する為にそれ以上の仕上を要しない装飾積層体の製作方法を提供することである。

他の目的は耐久性装飾積層体の製作に適する積層用材料を提供することである。

本発明により生成される積層体は希望される用途に適当な強度及び剛性の芯材料に直接積層された、ジアルリルフタレート樹脂のマトリックス中の紙のシートより成る。これ等の積層体の製造は、含浸された紙中のジアルリルフタレート樹脂含量の比較的小さい変化が實際上、装飾紙の表面上の樹脂フィルムの厚さの著しい変化を生じるとの発見により可能と成つた。紙中の樹脂含量の非常に狭い範囲及び含浸剤中の重合体対単量体の狭い比率内にて、単一重ねの装飾紙が接触圧力に近い圧力にて単一の簡単な作業にて芯材料に積層されて多種多様の芯材料の上に異例の安定性及び利用性の表面を生成し得る。本発明の方法により造られる装飾積層体は光沢及び保護を与える為に上層シートを必要とせず、また装飾紙を芯材料から分離する為に障壁シートを必要としない。乾燥された積層用材料は柔軟性であるので亀裂又は粉塵無しにロール形にて取扱うことが出来る。かくして、従来これ等の積層体の特徴であつた冴えない斑点、凹痕及び汚点の欠点の無い、ハードボード芯材料に直接積層された光沢ある耐久性の装飾的被覆を有する装飾的積層体を生成する簡単且便利な方法が提供される。

本発明によれば熱硬化性ジアルリルフタレート樹脂で被覆され且ボード芯材料に積層された単一重ねの装飾紙を有する耐久性の樹脂被覆された装飾的積層体は次の様にして作られる。厚さ約4〜9ミルの装飾紙のシートに(a)ジアルリルフタレートの90〜98%が熱可塑性ジアルリルフタレート重合体であり、その他の2〜10%がジアルリルフタレート単量体であるジアルリルフタレート、(b)触媒量の有機過酸化物、(c)有効量の解除剤及び(d)揮発性溶剤より成る溶液を含浸し、そしてこの装飾紙に紙の重量に対し合計約53〜68%のジアルリルフタレートが含浸され、また乾燥した紙を320°Fにて10分間加熱の後に揮発性物質として測定する時約8%以下の残存揮発分含量を有する迄含浸紙を乾燥し、ジアルリルフタレートを熱硬化樹脂に変換するに充分な温度及び圧力及び時間にて、この乾燥され含浸された紙を前記ボードの表面に積層し、これにより約1〜4ミル厚さの樹脂表面で被覆された積層体を形成する。

1〜4ミルのフィルム厚さは澄明且平滑である。1ミル以下の厚さのフィルムでは積層体の表面は冴えない斑点を含みまた4ミル以上ではオレンジ皮剥を形成し易い。

使用されるジアルリルフタレートの個々の比率は使用される装飾紙の厚さに依存する。4〜6ミル厚さの装飾紙が紙の重量に対し、少くとも64%の全ジアルリルフタレートを含む時には、積層された生成物は任意希望の仕上度の熱硬化ジアルリルフタレート樹脂の均一な附着表面被覆を有する。此の最小限度より少い樹脂含量を使用する時には、ジアルリルフタレートをを用いる装飾的積層体を造る従来の試みに於ける特徴的な冴えない斑点として知られる欠点が見られる。つまり、約62%以下のジアルリルフタレートを使用する時には、硬化された積層体の表面上に少しも樹脂フィルムが無い。

64〜65%の樹脂では、1〜2ミルのフィルムが5ミル紙の表面上に現われ、高度に光沢ある且耐久性の表面を伴う。この表面フィルムの突然の出現は全く予期しなかつたものである。紙の中の空隙を考慮すれば合計樹脂含量の3%の増加でさえも表面上の樹脂量を明かに説明するには数理的に不充分である。約68%以上の樹脂が紙中に存在する時には表面樹脂フィルムの厚さの不連続性が観察され、光沢の減損及びオレンジ皮剥けとして知られる欠点を伴う。

約9ミル厚さの装飾紙を使用する時に同一の現象が観察される。例外としては、この場合には有効な被覆の為に最小限度樹脂含量は紙の重量に対し53%の樹脂である。

所定厚さの装飾紙の選択は商業的な入手可能性及び意匠の如き実際の考察に依存する。一般的に、4〜6ミル厚さの装飾紙がこの使用に対し推奨される。何故ならばこの紙は軽く、取扱いが一層容易であり、また所定被覆の為に一層少い樹脂で充分であるからである。

積層体の樹脂成分はジアルリルフタレートの熱硬化性重合体から誘導される。ジアルリルフタレートはアルリル系不飽和に起因する附加重合により重合し、初めに比較的安定で広い種々の有機溶剤に可溶性である可溶性熱可塑性重合体を形成する。これは更に重合すると優れた物理的及び化学的性質を有する不融性不溶解性熱硬化樹脂に変化される。ジアルリル及びジメタアルリルオルトフタレート及びイソフタレートの重合体がこの使用に推奨される。これ等の重合体は以下の記載中にジアルリルフタレートとして一般的に記述され、それはこれ等の重合体の総てに等しく当て嵌まる。

熱可塑性ジアルリルフタレート樹脂は普通にはパーオキサイド触媒で乳濁重合、溶液重合又は塊重合の如き標準の重合技法により、造ることができる。重合反応は比較的遅く、そして温度の低下又は反応剤の急冷又は触媒の破壊の如き操作により重合体のゲル化前に停止されて、熱可塑性重合体を形成し得る。これは残存するビニル不飽和を含み、そして低分子量ケトン類、ジオキサン、酢酸エチル及びベンゼンの如き普通溶剤に可溶性である。熱可塑性重合体の分子量は一般的に約2,500〜25,000の範囲であり平均数は10,000以下である。

このところに記述する有利な結果を得る為には、装飾紙を含浸するのに使用されるジアルリルフタレートの約90〜98%がこの熱可塑性重合体の形であつて、残余の2〜10

%が単量体があるべきである。95%以上の重合体では表面の凹痕及び剥げ落ちを回避する為に僅かに高い圧力が硬化期間中の十分な流水を必要とする。しかしながら、吸収性ボードを基質として使用する時にはボード中への浸透を低下する為に高い圧力を必要とするけれども95%以上の重合体を使用することが屢々推奨される。90%以下の重合体にては、乾燥した紙は粘着性と成る。しかしながら98%以上の重合体では一層高い圧力でもプレス期間中に樹脂の流れが充分でないので使用に適しない。

含浸用溶液中にはまた樹脂の最終的硬化を接触作用する為に触媒量、普通には合計ジアルリルフタレート(重合体と単量体)の約2~5(重量)%の有機パーオキサイドが存在する。5%より多い触媒を使用しても利益は無い。少くとも約1%の触媒が完全硬化に必要である。この触媒は過安息香酸第3ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化水素第3ブチル、の如き任意の有機過酸化物又は過酸化水素化合物及び硬化温度にて有効であるがしかし含浸された紙の乾燥サイクル期間中に分解しない他の触媒類であり得る。

有効量即ち通常合計ジアルリルフタレート(重合体と単量体)の重量の約2~5%の内部離型剤、例えばラウリン酸、カルナウバロウ又は蜜ロウを含むこともまた推奨される。外部解除剤又は他の加工技術もまた使用し得る。

本発明の積層体を造る為には、総てのこれ等の成分を先ずジアルリルフタレート重合体を溶かす為に有用な任意の揮発性溶剤中に溶解する。有用な溶剤は低分子量ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン、芳香族類例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びイソプロピルベンゼン、エステル類、例えば酢酸エチル及び酢酸ブチル、他の溶剤例えばジメチルフォルムアミド及び紙の含浸後に蒸発除去出来る多くの他の溶剤を包含する。紙からの蒸発の速度を調節する為に溶剤の混合物を使用することが推奨される。

使用される個々の溶剤系に応じて固形物約25~70%の範囲の溶液を使用できる。殆んどどの溶剤に対して固形物約35~50%の範囲にて作業することが特に有利である。

前記離型剤と解除剤は同じ機能を果たすものであり、これらは積層体の樹脂表面がカウルか又はプラテンかの金属表面に粘着することを防止する為に使用される。若しもこれ等を樹脂混合物自体と併合すれば内部剤であり、金属表面に塗布して樹脂混合物と併合せねば外部剤である。樹脂濃度が高ければそれだけ多くの樹脂が含浸期間中に紙により拾い上げられる。所定樹脂含量の溶液の粘度は溶剤に依存し、同様に溶剤が蒸発除去される温度と速度に依存するので、溶剤の選択は或る程度迄は積層用材料を造るのに採用される個々の操作技術に依存するであろう。

装飾紙は積層用として提供される用紙の何れでもよい。これ等は不透明の為に顔料を含ましたもの、耐溶剤性且耐熱性インキで印刷した吸収剤紙類である。これ等の紙は2種の規格厚さで商業的に入手出来る。即ち名目上5ミル紙で実際には約4~6ミルの厚さを有し、また3000ft<sup>2</sup>当り60~65lbの基本重量を有するものと及び名目上9ミル紙で、3000ft<sup>2</sup>当り90~105lbの基本重量を有するものである。

これ等の紙は吸収性、多孔性紙類であり、それ等のデンスンメートル数により尚一層特色を示される。グルレイデンスンメートルは紙の多孔度を測定する標準装置である。50~60秒のデンスンメートル数は標準のいわゆる機械仕上紙を表わす。カウンター頂部用の如く特に苛酷な条件で使用するために考案される積層体を造るのには、装飾紙の上に上層紙を使用してもよい。

紙は慣例の装置及び技法を用いて含浸できる。即ち紙は含浸用溶液を含むタンクを通過させられる。拾い上げられる樹脂の量は、溶液を紙が通過する速度を調整し、使用される溶剤系の型及び含浸用溶液中の固体含有率を変更し或は計測用ロール、ドクターブレード転移ロール又は他の標準的飽和用技法を使用することにより調節できる。含浸は室温にて有利に遂行され、続いて上昇温度にて溶剤を蒸発する。

紙ウェブの完全含浸が必要である。何故ならば不適正な飽和は硬化された積層体の表面中に凹痕及び大穴の形成を惹起しまた更に紙の厚さを通して薄層分裂さえも生じるからである。紙上の樹脂の量は、含浸用溶液中に各々沈澱した後に、乾燥された含浸紙の試料を評量して容易に決定される。厚く被覆された紙は工業的に使用されるある型の被覆機のロールに粘着する傾向があるので、紙の非印刷面にドクターブレードを使用する如き標準的な方法を採用し薄いフィルムがロールに粘着しないように十分に急速に乾燥する方法が実際には使用できる。

紙中に希望される樹脂含量が得られた後に含浸された紙は揮発性溶剤を除去する為に乾燥される。若しも紙が積層用溶液中に1回以上の浸漬を要する方法により含浸されたならば相次ぐ各浸漬の間に少くとも部分的乾燥を行うべきである。この段階における樹脂の早過ぎる硬化を回避する為に乾燥温度は注意深く調節すべきである。乾燥温度及び時間は勿論、除去されるべき溶剤の量、使用される溶剤系及び乾燥炉を通る紙の速度に依存するであろう。乾燥は、最終生成物中に大穴の形成を回避する為に徐々に遂行すべきである。2帯域方式では約150~275°Fの範囲の乾燥温度でアセトン溶剤が完全に除去されるが他の溶剤に対しては更に僅かに高い範囲を使用し得る。一般に、8%より多くない揮発性物質が乾燥後の紙に残存すべきであり、好ましい残留揮発性含量は3~5%の範囲である。乾燥後の揮発性物質含量の前記限界は実施上の都合にするものであり、含浸紙を完全に乾燥する為に時間を消費することは実際的でない。しかしながら8%以上の揮発分が残存すれば積層期間中に幾分揮発して最終生成物に噴気口を形成することが判明した。普通の乾燥後の残留揮発分含量は、乾燥した紙を320°Fの温度に10分間保持した上で観察された重量減損により測定される。これ等の含浸された紙は亀裂を生ぜず曲げられまたロール処理され、そして剥落ち又は欠削無くして切断され、また硬化の妨害又は進行無しに長期間貯蔵できる。

装飾的積層体は本発明の方法を使用して、高密度中密度及び低密度の殆んど総ての芯材の上に造ることが出来る。典型的芯材料はベニヤ、ハードボード、粒子ボード、

セメント-石綿及び石膏ボードを包含する。総てのこれ等のボードは平らで平行する表面及び均一圧搾可能性を有すべきである。被覆されるべきボードの表面は若し必要ならば砂研ぎで平滑とすべきである。ボードは積層温度にて熱的に安定でなければならない。さもないと特別の予防策を必要とする。例えば、若しも尿素フォルムアルデヒド樹脂結合剤が存在し或はボードが高い湿気含量のものであれば、ボードを最小限度の湿気及び揮発性含量迄予備乾燥することが推奨される。積層期間中に水蒸気の形成及び他の揮発性物質の形成を回避すること、例えば熱による石膏ボードの焙焼が希望されるので、かかるボードは積層前に予備処理されるべきである。

彎曲を防止する為には、芯材料は両側の樹脂表面と鈎合わせるか或は反対側を或る安価な樹脂フィルム、典型的にはガラス紙分離材（金属に粘着しない薄い紙）を有するフェノール系樹脂含浸クラフト紙のシートで保護すべきである。裝飾積層体に用いられる芯材料の型及び特性は鈎合い又は均等化を必要とする程度を決定するであろう。総ての型のハードボード及び大部分のベニヤ板は、裝飾面に起る僅かな樹脂収縮を補償する為にまた二つの面を通る水吸収の割合を均等にする為に多少の程度迄鈎合わせねばならない。高い内部結合力及び高い耐湿性を有するボードは手広い鈎合を要しない。或る型の粒子ボード、特に高い樹脂含浸外側面又は木材板を張り合わせた面を有するものは追加の均等化を必要としない。

積層は複数の開口を有する標準的プラテンプレスを用いて成就できる。裝飾的ボードの各層は、両側にて仕上げられたつや出し平板を用いて向い合せか或は各々一つの側のみ仕上げられた2個のつや出し平板を用いて背中合せにするかして硬化することが出来る。任意希望の仕上を施した不銹鋼又はアルミニウムのカウルが普通に使用される。カウルは最初のある圧搾に外部鋳型解除を使用して馴らされるべきである。その後には継続作業期間中に外部的解除は必要でない。

含浸された紙はジアルリルフタレート熱硬化樹脂に変換するに充分な温度、圧力及び時間でボードに積層される。積層用の圧力は樹脂を併合した少量の流れを提供するに充分な高さであることだけが必要である。そしてこれは芯材料の密度と表面及び含浸された紙の流れ特性の如き要因に依存するであろう。接触圧力に近い、800 psi の如き高圧力が成功的に使用された。低い積層用圧力ではジアルリルフタレート樹脂は、任意希望の光沢の均一仕上を生成するように十分に流れる。殆んど積層体の為に有利な圧力は100~250psiの範囲である。粗いベニヤ芯材に於ける如く最高限度の樹脂流れを必要とする場合には、最良結果は積層用圧力が約250~300psiに増加する時に得られる。若しも350psi以上の圧力で積層することが望ましいならば、その中の樹脂流れが、乾燥作業期間中に樹脂の小部分の硬化の前進により遅らされている紙を使用するのが良い。何故ならば高い積層用圧力は積層体上の樹脂フィルムの厚さを減少することが知られるからである。しかしながら、すでに述べた如く、名目上5ミル紙で約64%、名目

上9ミル紙で53%より少しい樹脂を含む含浸された紙では非常に低い積層用圧力でさえも少くも樹脂フィルムは得られない。

硬化温度は触媒を活性化し、また硬化の合理的速度を提供するに充分な高さであるべきである。工業的作業では、硬化サイクルが短かければそれだけ生産率が大きく、その結果高い硬化温度は実施上の考慮から推奨される。実際には、最高限の積層用温度は芯材の安定性により調節される。5分間に400°Fに達する硬化温度がマソナイト（ハードボードの商品名）の如き芯材料を炭化すること無くして使用された。一層低い温度は勿論一層長い硬化時間を要し、200°Fの如き低さの温度が長い期間に対して使用された。約250~400°Fの温度範囲が推奨され、そしてこの範囲内にて重合の速度は合理的であつて、積層体の重大な分解及び減成は起らない。取出し以前にプレス中の硬化された積層体を冷却することは必要で無い。

かくして生成された積層体は平らな変形しない表面を有する。何故ならば容積収縮率は熱可塑性樹脂から充分に交叉結合された熱硬化樹脂迄前進するのに1%以下であるからである。表面は、使用されるカウル表面に依存して任意希望の仕上げ、しゅす状、光沢又は平坦を有し得る。生成物は高い寸法安定性及び摩擦、熱疲労、風化及び苛酷化学試剤の作用に対する卓越した抵抗性を有する。

本発明の実施を更に後記の実施例中に例示する。総ての部は特記する以外は重量によるものである。

#### 実施例 1

この実施例及び次の実施例に使用される典型的ジアルリルフタレート熱可塑性重合体は後記のように造つた。8860lbの単量体622lbのイソプロパノール(91容量%)及び75lbの過酸化水素(50.4% $H_2O_2$ )を1500gr不銹鋼反応器に装填し、完全に攪拌し、そして全還流にて104~108°Cのポット温度に加熱した。10時間後に反応混合物の粘度はベンディックスウルトラビスコン計算器により測定した時106°Cにて27cps.に増加した。単量体、触媒及び溶剤を含むこの回分を冷却して25°Cにて425cps.の粘度を有する反応生成物を得た。ほぼ27%の重合体67%の未反応単量体及び6%のイソプロパノールより成るこの反応生成物重合体を48,000lbのイソプロパノール(19容量%)と緊密に混合し、そして変換された重合体が0°Cにて沈澱した。固体重合体を濾過して分別し、乾燥して単量体の重合体への27.6%変換を得た。この方法により得られた重合体の性質は後記の通りである。

25°Cに於ける PPV. cps.	354
軟化範囲	80~105°C
粘度係	55
25°Cに於ける比重(ASTM D 792~50	1.267

前に与えた PPV は沈澱した重合体粘度であり、粘度は単量体中重合体の25.0%溶液を25°Cにて測定したものである。

生成物は残留する不飽和を有する熱可塑性固体である。それは低分子量ケトン類、ベンゼン、酢酸エチル及び他の溶剤中に易溶性であり、アルコール類、水及び脂肪炭化水

素類中に不溶解性である。この重合体を使用する積層体は後記の如く造られた。

5 ミル厚さの印刷された機械仕上アルファセルローズ紙を浸漬及び流動方法により後記の組成の溶液中に1分間当り10 ftの速度にて通すことにより被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	95部
ジアルリルフタレート単量体	5部
ラウリン酸	3部
過安息香酸第3ブチル	3部
アセトン	200部

被覆された紙を150°Fにて14分間乾燥し、次に再び溶液を1分間当り10ftの速度にて通過させた。この紙を250°Fにて7分間乾燥して65.5%樹脂含量及び4.4%の揮発分含量を有する粘着しない含浸された紙を生成した。樹脂含量は、処理されない紙と被覆された紙の試料を秤量し、そしてその重量増加を樹脂含量とに示した。揮発分百分率は320°Fにて10分間加熱後の重量損失として測定した。乾燥し含浸された紙は、ジュオラツクステンバードマソナイト(耐候性とするため油処理されたマソナイト)、即ち厚さ0.125inで1.1g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、350°Fにて5分間予備乾燥されている圧搾されたハードボードの芯材に積層された。重ね合せ物はスリッパカウル膜(積層体をプレスプラテンの表面から保護する為に)に続いてガラス紙分離紙のシート及びフェノール系含浸クラフト紙のシート(釣合用シートとして)、マソナイト芯材、ジアルリルフタレート含浸紙及び磨かれたアルミニウムカウル平板より成るものであつた。重ね合せ物は積層用プレス中にて350psiの圧力下にて300°Fに20分間加熱することにより、硬化された。積層体をプレスから取出し、そしてカウルを脱離して平滑な光沢ある仕上積層体を生成した。この積層体の磨かれた部分の顕微鏡試験は積層体の表面上に2ミル厚さの平滑なむらの無い樹脂被覆を示した。この試料の60°鏡様光沢は100%としての黒ガラスに基づき90%であつた。

#### 実施例 2

厚さ6ミルの印刷された吸収剤紙を後記の組成の溶液中に1分間当り57ftの速度にて紙を1回通して含浸させた。

ジアルリルフタレート重合体	90部
ジアルリルフタレート単量体	10部
ラウリン酸	3部
過安息香酸第3ブチル	3部
アセトン	150部

この紙を190°Fにて15分間乾燥して62%の樹脂含量及び44%の揮発分含量を有する粘着しない紙を生成した。この紙を、ジュオラツクステンバードマソナイトの予備乾燥した芯材に、実施例(1)に記述した如き重ね合せにて、350psiの圧力下にて300°Fにて20分間積層した。生じた積層体は非常に悪い冴えない斑点及び劣る光沢を有した。顕微鏡試験はこの積層体のつやのある部分中に樹脂フィルムが無いことを示した。この試料の60°鏡様光沢は100%としての黒ガラスに基づき53%であつた。積層用溶液中に

第2の浸漬により含浸された紙の樹脂含量を64%樹脂に増加して前記実験を反覆すると、表面上に2ミルの樹脂フィルム及び93%の60°鏡様光沢を有する生成物を得た。

#### 実施例 3

6ミル厚さの印刷されたアルファセルローズ紙を浸漬及び流動方法により前法により後記の組成を有する溶液中に1分間当り10ftの速度にて通すことにより被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	93部
ジアルリルフタレート単量体	7部
ラウリン酸	3部
過安息香酸第3ブチル	3部
メチルエチルケトン	173部

被覆された紙を150°Fにて15分間乾燥し、次に1分間当り10ftの速度にて溶液を再び通過した。

この紙を250°Fにて8分間乾燥して67.5%の樹脂含量及び4.0%の揮発分含量を有する粘着しない含浸された紙を生成した。この紙を、350°Fにて5分間乾燥していた1/4"厚さの3重ねの総樺ベニヤに積層した。重ね合せ物はスリッパカウル、ガラス紙分離紙のシート、フェノール系含浸クラフト紙の釣合い用シート、ベニヤ芯材、ジアルリルフタレート含浸装飾シート及び磨かれたアルミニウムカウル平板より成るものであつた。この重ね合せ物を、200psiの圧力下にて、340°Fにて6分間加熱することにより積層用プレス中に硬化した。生ずる積層体は良好な表面光沢及び積層体の表面上に1ミルの樹脂フィルムを示した。

#### 実施例 4

5ミル厚さの印刷されたアルファセルローズ紙を前記の組成の溶液中に1分間当り10ftの速度にて紙を通すことにより被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	93
ジアルリルフタレート単量体	7
ラウリン酸	3
過安息香酸第3ブチル	3
アセトン	175

被覆した紙を150°Fにて14分間乾燥した。そして次にこの溶液を通して1分間当り10ftの速度にて再び通した。この紙を250°Fにて8分間乾燥して樹脂含量67.0%を揮発分含量3.5%とを有する粘着しない含浸された紙を生成した。

340°F及び200psi圧力にて10分間の硬化期間の後に光沢のある仕上された積層体を得た。この積層体の磨かれた部分の顕微鏡試験は積層体の面を横切る厚さ1.5ミルの均一樹脂フィルムを示した。

#### 実施例 5

5ミル厚さの印刷したアルファセルローズ装飾紙を、後記の組成の溶液中に1分間当り5ftの速度にて紙を通すことにより含浸した。

ジアルリルフタレート重合体	91部
ジアルリルフタレート単量体	9部
ラウリン酸	2部
過安息香酸第3ブチル	4部

アセトン 150部

この紙を200°Fにて10分間乾燥して樹脂含量65%と揮発分含量4.4%とを有する。粘着しない紙を生成した。この紙を、300°Fにて5分間予備乾燥していた1/4"厚さのカードボードで表面を張つた石膏ボードパネルに積層した。実施例1に記述した如き重ね合せにて積層周期は310°F及び150psi圧力にて15分間であつた。生じる積層体は高い光沢の仕上表面を有した。

この場合、石膏ボードのカードボード表面の破壊により装飾表面を積層体から引裂くことが可能であつた。

#### 実施例 6

5ミルの印刷したアルファセルローズ装飾紙を後記の組成の溶液中に1分間につき10ftの速度にて通して被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	92部
ジアルリルフタレート単量体	8部
ラウリン酸	3部
メチルエチルケトン	160部
トルエン	40部

被覆した紙を150°Fにて15分間乾燥した、そして次にこの溶液を再び1分間当り10ftの速度にて通過した。この紙を250°Fにて10分間乾燥して樹脂含量67%と揮発分含量3.5%とを有する粘着しない含浸紙を生成した。この紙を、予め350°Fにて1時間半の予備乾燥した3/16"厚さの石綿セメントボードに積層した。重ね合せ物はスリブカウル、ガラス紙分離紙のシート、フェノール系含浸クラフト紙のシート、ボード芯材ジアルリルフタレート含浸装飾シート及び磨かれたアルミニウムカウル平板より成るものであつた。積層期間は380°F及び200psi圧力にて6分間であつた。生成した光沢ある積層体は其の表面上に厚さはば3ミルの均一樹脂フィルムを有することが認められた。

#### 実施例 7

9ミル厚さの印刷した機械仕上アルファセルローズ紙を沈漬及び流動方法により後記の組成の溶液中に1分間につき10ftの速度にて通して被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	95部
ジアルリルフタレート単量体	5部
カプリン酸	3部
過酸化第3ブチル	3部
アセトン	200部

被覆した紙を150°Fにて14分間乾燥し次に1分間当り10ftの速度にて溶液を再び通過した。紙を250°Fにて7分間乾燥して樹脂含量56.3%及び揮発分4.2%とを有する粘着しない含浸紙を生成した。この紙を、しゆす仕上アルミニウムカウル平板を用いて、実施例1に記述した如き重ね合わせにて350°Fにて5分間予備乾燥したジュオラックステンパードマソナイトの芯材に積層した。重ね合わせ物は350psiの圧力下に、300°Fにて20分間加熱して積層用プレス中に硬化した。積層体をプレスから取出し、カウルを脱離して平滑なしゆす仕上積層体を生成した。この積層体の磨かれた部分の顕微鏡試験は積層体の表面上の2ミル

厚さの平滑なむらのない樹脂被覆を示した。

#### 実施例 8

8ミル厚さの印刷したアルファセルローズ紙を浸漬及び流動方法により後記の組、成の溶液中に1分間当り10ftの速度にて通して被覆した。

ジアルリルフタレート重合体	93部
ジアルリルフタレート単量体	7部
ラウリン酸	3部
過安息香錯第3ブチル	3部
メチルエチルケトン	175部

被覆した紙を150°Fにて15分間乾燥し次に溶液と再び1分間当り10ftの速度にて通過した。紙を250°Fにて8分間乾燥して樹脂含量54.0%と揮発分含量4.2%とを有する粘着しない含浸された紙を合成した。この紙を、350°Fにて5分間乾燥していた1/4"厚さの3重ねの総樺ベニヤに積層した。重ね合わせはスリップ、カウル、ガラス紙分離紙のシート、フェノール系含浸クラフト紙の鈎合用シート、ベニヤ芯材、ジアルリルフタレート含浸装飾シート及び磨かれたアルミニウムカウル平板より成るものであつた。重ね合わせ物は200psiの圧力下に340°Fにて6分間加熱することにより積層用プレス中に硬化した。生じた積層体は良好な表面光沢を有し、積層体の表面上に1ミルの樹脂フィルムを示した。

最後に本発明の実施態様を要記すれば後記の如くである。

- (1) 厚さ約4〜9ミルの装飾紙のシートに、(a)ジアルリルフタレートの90〜98%が熱可塑性ジアルリルフタレート重合体であり、その他の2〜10%がジアルリルフタレート単量体であるジアルリルフタレート、(b)触媒量の有機過酸化物、(c)有効量の解除剤及び(d)揮発性溶剤で構成した溶液を含浸し、そして該紙が紙の重量に対し全体ではば35〜68%のジアルリルフタレートを含浸され、320°Fで加熱して含浸紙の残留揮発分が約8%以下になるまで乾燥し、ジアルリルフタレートを熱硬化樹脂に変換するに充分な温度及び圧力及び時間で乾燥された含浸紙をボードの表面に積層し、これにより約1〜4ミル厚さの樹脂表面で被覆された積層体を形成することを特徴とする熱硬化ジアルリルフタレート樹脂で被覆されたボード芯材に積層された単一重ねの装飾紙を有する耐久性の樹脂被覆装飾的積層体を生成する方法。
- (2) 装飾紙が約4〜6ミルの厚さであり、前記紙が約64〜68%のジアルリルフタレートで含浸される前記第1項記載の方法。
- (3) 装飾紙が約9ミルの厚さであり、前記紙が約53〜57%のジアルリルフタレートで含浸される前記第1項記載の方法。
- (4) 含浸用溶液が90〜98部の熱可塑性ジアルリルフタレート重合体、2〜10部のジアルリルフタレート単量体、2〜5部の有機過酸化物触媒、2〜5部の解除剤及び50〜300部の揮発性溶剤を含有する前記各項記載の方法。

## 特 許 請 求 の 範 囲

厚さ約4〜9ミルの装飾紙のシートに、(a)ジアルリルフタレート90〜98%が熱可塑性ジアルリルフタレート重合体であり、その他の2〜10%がジアルリルフタレート単量体であるジアルリルフタレート。(b)触媒量の有機過酸化物、(c)有効量の解除剤及び、(d)揮発性溶剤で構成した溶液を含浸し、そして該紙が紙の重量に対し全体ではば53〜68%のジアルリルフタレートを含浸され、320°Fで加熱し

て含浸紙の残留揮発分が約8%以下になるまで乾燥し、ジアルリルフタレートを熱硬化樹脂に変換するに十分な温度及び圧力及び時間で乾燥された含浸紙をボードの表面に積層し、これにより約1〜4ミル厚さの樹脂表面で被覆された積層体を形成することを特徴とする熱硬化ジアルリルフタレート樹脂で被覆されたボード芯材に積層された単一重ねの装飾紙を有する耐久性の樹脂被覆装飾的積層体を生成する方法。